

51

Int. Cl.:

C 01 b

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



12

Deutsche Kl.: 12 i - 33/12

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 467 023

Aktenzeichen: P 14 67 023.6 (D 43745)

Anmeldetag: 28. Februar 1964

Offenlegungstag: 23. Januar 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Inkorporierung von Wasser in feinst verteilter Kieselsäure

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler, 6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Brünner, Dipl.-Chem. Dr. Helmut; Schutte, Dipl.-Chem. Dr. Dieter; Schmitz, Franz-Theo; 7888 Rheinsfelden

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 8. 3. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER- SCHEIDEANSTALT vormals Roessler
Frankfurt (Main), Weißfrauenstraße 9

Verfahren zur Inkorporierung von Wasser in feinst verteilter
Kieselsäure

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Inkorporierung von Wasser in feinst verteilter Kieselsäure, bei welchem ein System "Wasser in Kieselsäure" entsteht, das durch Druckeinwirkung zerstört werden kann, wobei das Wasser wieder freigegeben wird.

Es ist bekannt, feinst verteilte Oxyde von Metallen oder Metalloiden, insbesondere des Siliciums, als Verdickungsmittel für Flüssigkeiten zu verwenden. Für viele Anwendungszwecke, insbesondere in der Pharmazie, hat sich die pyrogen gewonnene Kieselsäure als im hohen Maße geeignet erwiesen. Sie stellt ein koaguliertes Siliciumdioxid-Aerosol mit einer Teilchengröße von ca. 10 - 40 μ m Durchmesser dar.

Es ist weiterhin bekannt, daß dieses Kieselsäureaerosol das Fließverhalten von Flüssigkeiten steuerbar beeinflusst, wobei schon mit 5 - 8 % dieses Aerosols ein Gel aufgebaut werden kann. Es läßt sich so z. B. eine wäßrige Dispersion feinst verteilter Kieselsäure herstellen, wobei dieses System je nach der zugegebenen SiO_2 -Menge als Dispersion in flüssiger oder halbfester Form als Gel vorliegt und die Kieselsäureteilchen vom Wasser benetzt sind.

Der Erfindung lag die Aufgabenstellung zugrunde, ein Verfahren anzugeben, welches die Einarbeitung von Wasser in feinst verteilter Kieselsäure derart ermöglicht, daß die Bildung einer Dispersion oder eines Gels im üblichen Sinne vermieden wird und die SiO_2 -Teilchen nicht vom Wasser benetzt sind, wobei ein System gebildet werden soll, welches als Pseudo-Emulsion vom Typus Ö/W bezeichnet werden könnte.

Das Kennzeichnende ist darin zu sehen, daß Wasser in pyrogen gewonnenes, feinverteiltes und durch Behandlung mit einem Halogensilan im Sinne einer Hydrophobierung modifiziertes

BAD ORIGINAL

909804/1111

Kieselsäureaerosol durch intensives Schütteln und/oder Verdüsen in einer Zweistoffdüse inkorporiert wird. Zweckmäßigerweise wird das Wasser in dem hydrophobierten Kieselsäureaerosol im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 8 bis 9 : 1 inkorporiert. Als hydrophobiertes Kieselsäureaerosol verwendet man hierbei ein durch Umsetzung von ca. 10 % entsprechend ca. 0,75 mmol Dimethyldichlorsilan gewonnenes hydrophobiertes Kieselsäureaerosol mit einer Oberfläche nach BET von ca. 150 m²/g und einem Kohlenstoffgehalt von ca. 1,0 - 1,5 %.

~~_____~~
RAD ORIGINAL

909804/1111

B e i s p i e l

Ein nach Patent ... (Patentanmeldung D 38.532 IV a/12 g) gewonnenes hydrophobisiertes Produkt wird mit Wasser im Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Wasser = 1 : 8 bis 1 : 10 zusammengegeben. Damit erhält man nach zwei- bis dreistündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine (zylindrische Gefäße, Füllgrad nicht über 60 Vol %) und/oder nach kontinuierlicher Verdüsung beider Komponenten im entsprechenden Mischungsverhältnis in einer Zweistoffdüse mit nachfolgender geeigneter Abscheidung ein pulveriges einheitlich wirkendes System, wobei das Wasser scheinbar verschwunden ist.

Bringt man das Material in Kontakt mit der Haut, so verspürt man eine Kühlwirkung, jedoch wird die Haut vom Wasseranteil nicht benetzt. Die Standfestigkeit der Emulsion ist außerordentlich groß. Nur bei starken Temperaturschwankungen wird ein gewisses Ausschwitzen des Wassers beobachtet. Prüfungen zur Beständigkeit der Emulsion ergaben, daß beim Einfrieren eine relativ feste, weiße Masse entsteht, welche sich mit einem Spatel noch zerteilen läßt. Nach Auftauen wird der Hauptteil Wasser irreversibel als zusammenhängende flüssige Phase ausgeschieden. Beim vorsichtigen Eintrocknen hinterbleibt ein homogenes einwandfrei hydrophobes Produkt, wie es vor der Emulgierung vorgelegen hat.

Bei Produkten mit minderer Hydrophobie gelingt keine einwandfreie Inkorporierung. Hierbei entstehen Bezirke größeren Ausmaßes, welche als echte Dispersion auftreten und zum Abtrennen einer zweiten Phase führen.

Hinweise auf die Natur des Vorganges ergeben sich auch aus den Mikrofotos gemäß der Figuren 1, 2 und 4. Die Figur 3 dient zur Erläuterung des Größenbereiches der Emulsionsteilchen, wobei ein Teilstrich 0,01 mm bedeutet. Die Figur 4 stellt eine Aufsicht dar.

Durch das langdauernde Schütteln und/oder Verdüsen wird das Wasser in Tröpfchen von $2 - 3 \cdot 10^{-2}$ mm zerrissen, und die sehr

viel kleineren Sekundärteilchen des schwach agglomerierten hydrophoben SiO_2 legen sich auf die Oberfläche des Wassers wie eine Haut. Durch die hydrophoben Eigenschaften dieser Haut wird das Zusammenlaufen der Tröpfchen verhindert, ähnlich dem Effekt bei schmutzigem Quecksilber. Durch Reibung oder starken Druck kann diese Pseudo-Emulsion zerstört werden, so daß das Wasser austritt und irgend einem gewünschten Verwendungszweck zugeführt werden kann. Es ist auch möglich, zur Inkorporierung nicht nur reines Wasser, sondern wäßrige Lösungen geeigneter Stoffe, z. B. Pharmazeutika oder Kosmetika oder andere, zu verwenden, wobei in Betracht gezogen werden muß, daß solche Stoffe in wäßriger Lösung verwendet werden sollen, welche keine Störung des Systems eintreten lassen.

Das erfindungsgemäße System (Pseudo-Emulsion) kann beispielsweise auch als Feuerlöschmittel in der Kautschuk- und Kunststoff-fertigung sowie in der Textil- und Papierindustrie zur Anwendung gelangen.

Go/Ba1

SAC ORIGINAL

909804/1111

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Inkorporierung von Wasser in feinstverteilter Kieselensäure, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser in pyrogen gewonnenes feinstverteiltes und durch Behandlung mit einem Halogensilan im Sinne einer Hydrophobierung modifiziertes Siliciumdioxid durch intensives Schütteln und/oder Verdülen in einer Zweistoffdüse inkorporiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß eine durch Umsetzung mit ca. 10 % entsprechend ca. 0,75 m Mol Dimethyldichlorsilan gewonnene, hydrophobierte Kieselensäure mit einer Oberfläche nach BET von ca. 150 m²/g und einem Kohlenstoffgehalt von ca. 1,0 - 1,5 % verwendet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, daß Wasser mit der hydrophobierten Kieselensäure im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 8 bis 9 : 1 zusammengegeben wird.

27. 2. 1964
Go/Bai

909804 / 1111

640 000000

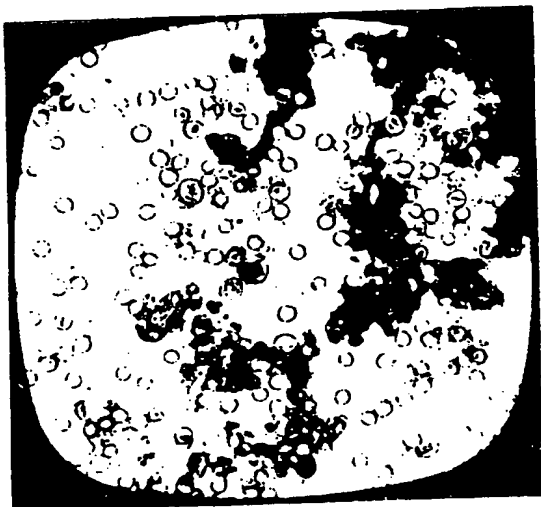


Fig. 1

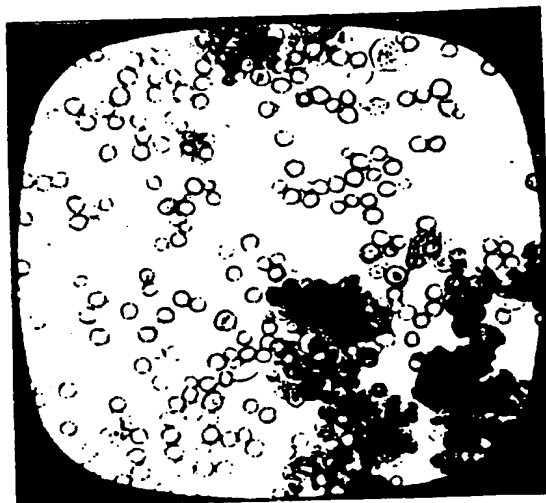


Fig. 2



SiO_2 (außen)

H_2O (innen)

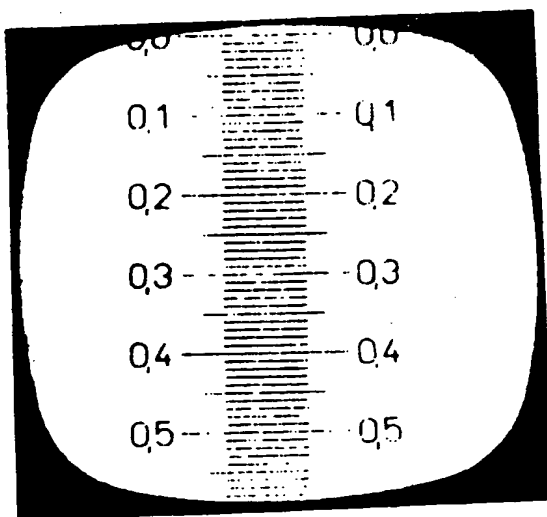


Fig. 3

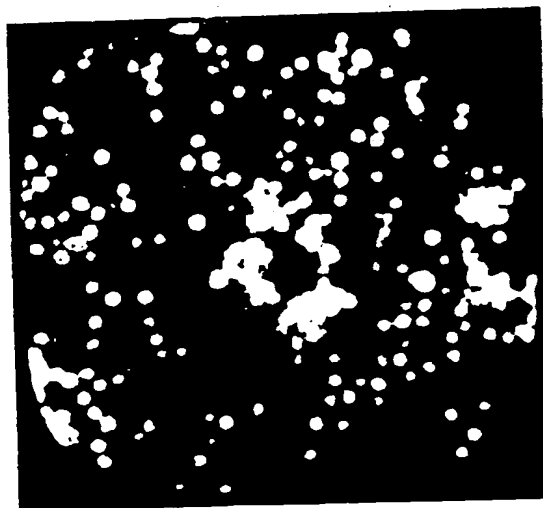


Fig. 4

ORIGINAL INSPECTED